FR2773073 - ABSTRACT

The invention concerns the use of liquid polyorganosiloxanes with ester functions (acetoxyalkyl) as anti-transfer agents in cosmetic compositions, in particular in the form of solar gels, deodorants, antiperspirants, make-up and beauty care products. The invention also concerns a method for providing anti-transfer properties to cosmetic products by adding to said compositions of at least one liquid polyorganosiloxane with ester functions (acetoxyalkyl). The invention further concerns cosmetic compositions, particularly in the form of solar gels, deodorants, antiperspirants, make-up and beauty care products, comprising at least one liquid polyorganosiloxane with ester functions (acetoxyalkyl).

 α

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) No de publication :

2 773 073

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

97 16676

(51) Int Cl⁶: **A 61 K 7/48**, A 61 K 7/02

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

- **22) Date de dépôt :** 30.12.97.
- 30) Priorité :
- Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.07.99 Bulletin 99/26.
- (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés:

- (71) **Demandeur(s)** : *RHODIA CHIMIE* FR.
- (72) Inventeur(s): RICCA JEAN MARC.
- (73) Titulaire(s) :
- (74) Mandataire(s): RHODIA SERVICES.
- UTILISATION DE SILICONES A FONCTIONS ESTERS COMME AGENTS ANTI-TRANSFERT DANS LES COMPOSITIONS COSMETIQUES.
- Utilisation de polyorganosiloxanes liquides à fonctions esters, notamment à fonctions acétoxyalkyles, comme agents anti-transfert dans les compositions cosmétiques, de la colorad de décelorate. notamment sous forme de gels solaires, de déodorants, d'antiperspirants, de produits de maquillage ou de soin.



UTILISATION DE SILICONES A FONCTIONS ESTERS COMME AGENTS ANTI-TRANSFERT DANS LES COMPOSITIONS COSMETIQUES

La présente invention concerne l'utilisation de d'organopolysiloxanes (silicones) liquides à fonctions esters, notamment acétoxyalkyles, comme agents anti-transfert dans les compositions cosmétiques.

Dans de nombreuses compositions cosmétiques comme les compositions de maquillage, déodorantes, antiperspirantes, de protection solaire, ou de produits de soin, un problème récurrent concerne le transfert par contact avec la peau ou d'autres surfaces comme le verre, les métaux, les tissus, de tout ou partie de la formulation, transfert se traduisant souvent par la formation de taches. Ce phénomène incite également à des applications répétées de produit suite aux pertes par transfert.

De nombreux silicones sont aujourd'hui utilisés pour améliorer ces propriétés antitransfert en particulier dans des applications du type rouge à lèvres, mascara, et fond de teint. Par contre, ces formulations présentent le désavantage d'avoir un profil sensoriel plus sec que les formulations traditionnelles.

La demanderesse a trouvé que des polyorganosiloxanes liquides comportant des fonctions esters, notamment acétoxyalkyles dont le groupe alkyle contient au moins 3 atomes de carbone, étaient tout particulièrement intéressants pour conférer à certaines compositions cosmétiques, notamment aux formulations de maquillage, des propriétés anti-transfert, tout en apportant un profil sensoriel se rapprochant fortement de celui des formulations classiques non anti-transfert.

L'invention consiste donc en l'utilisation comme agents anti-transfert, dans des compositions cosmétiques, de polyorganosiloxanes à fonctions esters de formule (I) suivante :

$$R^{1} R^{2} R^{3} Si O (R^{4} R^{5} Si O)_{p} (R^{6} Q Si O)_{q} Si R^{3} R^{2} R^{1}$$
 (I) où

- les symboles R¹ , R² sont identiques ou différents et représentent
 - . un radical alkyle en C₁ à C₆ ou phényle, de préférence méthyle
- , ou un groupe -OR 7 , où R 7 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C $_1$ à C $_6$, de préférence méthyle
- les symboles R⁴, R⁵ et R⁶ sont identiques ou différents et représentent un radical alkyle en C₁ à C₆ ou phényle, de préférence méthyle,
- 35 les symboles R³ identiques ou différents représentent
 - . un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle
 - . le symbole Q

5

10

15

20

25

- . ou un groupe -OR 7 , où R 7 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C $_1$ à C $_4$, de préférence méthyle
- les symboles Q identiques ou différents, représentent une fonction ester ou une fonction alcool, respectivement de formules (1) et (2) suivantes

- R'OCOR" (1) -R'OH (2) où

- . R' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C_3 C_{20} , de préférence en C_3 C_{12} , tout particulièrement triméthylène ou méthyl-2 triméthylène,
- . R'' représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1 C_{12} , de préférence méthyle, au moins un des symboles Q représentant une fonction ester de formule (1)
- 10 p représente un nombre moyen supérieur ou égal à 0, de préférence allant de 5 à 100,
 - <u>q</u> représente un nombre moyen supérieur ou égal à 0, de préférence allant de 1 à 50, tout particulièrement allant de 1 à 30,

au moins un des symboles \mathbb{R}^3 représentant le symbole Q ester de formule (1) lorsque \underline{q} est égal à 0,

lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters se présentant sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression.

Parmi les polyorganosiloxanes à fonctions esters de formule (I) préférentiels, on peut citer ceux à fonctions acétoxyalkyles de formules (II), (III) et (IV) suivants, (II) tout particulièrement

20

35

5

 $Me_3 Si O (SiMe_2O)_{p'} (SiMeQO)_{q'} SiMe_3$ (II)

 $Me_2 Q Si O (SiMe_2O)_{p'} (SiMeQO)_{q'} Si Q Me_2$ (III)

 $Me_2 Q Si O (SiMe_2O)_{p''} Si Q Me_2$ (IV)

formules dans lesquelles

- . Me représente le radical méthyle
- 25 . <u>p'</u> représente un nombre moyen de l'ordre de 0 à 500, de préférence de l'ordre de 5 à 100
 - . pt représente un nombre moyen de l'ordre de 0 à 100, de préférence de l'ordre de 0 à 20
- g' représente un nombre moyen de l'ordre de 1 à 50, de préférence de l'ordre de 1 à 30 30
 - . Q représente une fonction acétoxyalkyle de formule R'OCOCH3 ou une fonction alcool -R'OH, où R' représente un groupe triméthylène ou méthyl-2 triméthylène, tout particulièrement triméthylène,

au moins un des symboles Q représentant une fonction acétoxyalkyle - R'OCOCH3 .

D'une manière préférentielle, tous les symboles Q représentent une fonction ester. Les dits polyorganosiloxanes à fonctions esters de formule (I) peuvent être obtenus par

* hydrosilylation entre une huile hydrogénopolyorganosiloxane de formule (V)

$$R^{1} R^{2} R^{3}$$
 Si O ($R^{4} R^{5}$ Si O)_p (R^{6} H Si O)_q Si R^{3} R² R¹ (V) où

- les symboles R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, p et q ont la définition donnée ci-dessus
- 5 les symboles R3' identiques ou différents représentent
 - , un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle

. H

. ou un groupe -OR 7 , où R 7 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C $_1$ à C $_6$, de préférence méthyle

et un alcool α oléfinique de formule ROH , formule dans laquelle R représente un radical α oléfinique dont dérive le radical bivalent R' par ouverture de la double liaison en α et addition d'hydrogène, de préférence un radical allyle ou méthallyle,

* puis estérification du polyorganosiloxane hydroxy-alkylé de formule (VI) obtenu

15

20

25

30

$$R^{1} R^{2} R^{3}$$
 Si O ($R^{4} R^{5}$ Si O)_p ($R^{6} Q$ Si O)_q Si R^{3} $R^{2} R^{1}$ (VI) où

- les symboles R¹ , R² , R⁴ , R⁵ , R⁶ , p et q ont la définition donnée ci-dessus
- les symboles R3" identiques ou différents représentent
- . un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle
 - . le symbole Q'
 - . ou un groupe OR^7 , où R^7 a la définition donnée ci-dessus
 - le symbole Q' représente le radical -R'OH, où R' a la définition donnée ci-dessus,
- par un halogénure d'acyle de formule XCOR", où R" a la définition donnée ci-dessus et X représente un atome d'halogène, le chlore notamment.
 - * et élimination des sous-produits α oléfiniques et de l'acide halohydrique formé.

L'étape d'hydrosilylation peut être réalisée d'une manière bien connue à une température de l'ordre de 20°C à 200°C, de préférence de l'ordre de 60°C à 120°C, en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, notamment à base de platine.

Les quantités relatives d'hydrogénopolyorganosiloxane de formule (V) et d'alcool α oléfinique ROH, correspondent généralement à un rapport molaire alcool α oléfinique / hydrogénopolyorganosiloxane supérieur à 1 et inférieur ou égal à 5, de préférence supérieur à 1 et inférieur ou égal à 2.

Dans la définition de la mole d'alcool α oléfinique, on considèrera comme entité élémentaire l'insaturation α oléfinique ; dans la définition de la mole d'hydrogénopolyorganosiloxane, on considèrera comme entité élémentaire la fonction SiH.

L'opération est réalisée jusqu'à disparition des groupes -SiH dans la masse réactionnelle.

L'excès d'alcool α oléfinique peut être éliminé par distillation sous vide.

L'hydrogénopolyorganosiloxane mis en oeuvre à l'étape d'hydrosilylation est de préférence choisi parmi ceux de formules

 Me_3 Si O (Si Me_2 O) $_{p'}$ (SiMeHO) $_{q'}$ Si Me_3 Me_2 H Si O (Si Me_2 O) $_{p'}$ (SiMeHO) $_{q'}$ Si H Me_2 Me_2 H Si O (Si Me_2 O) $_{p''}$ Si H Me_2

formules dans lesquelles

5

20

25

30

35

- 10 . Me représente le radical méthyle
 - . p' représente un nombre moyen de l'ordre de 0 à 500, de préférence de l'ordre de 5 à 100
 - . <u>p"</u> représente un nombre moyen de l'ordre de 0 à 100, de préférence de l'ordre de 0 à 20
- 15 . <u>q'</u> représente un nombre moyen de l'ordre de 1 à 50, de préférence de l'ordre de 1 à 30.

L'alcool α oléfinique de formule ROH mis en oeuvre à l'étape d'hydrosilylation est de préférence l'alcool allylique ou méthallylique.

L'opération d'estérification peut être réalisée à une température de l'ordre de 0°C à 100°C, de préférence de l'ordre de 25°C à 50°C, en l'absence ou en présence d'un catalyseur d'estérification.

Les quantités relatives de polyorganosiloxane hydroxy-alkylé et d'halogénure d'acyle de formule XCOR*, de préférence XCOCH3, correspondent généralement à un rapport molaire halogénure d'acyle / polyorganosiloxane hydroxy-alkylé de l'ordre de 0,1 à 2, de préférence de l'ordre de 0,1 à 1.

Dans la définition de la mole de polyorganosiloxane hydroxy-alkylé, on considèrera comme entité élémentaire la fonction hydroxy-alkyle.

L'halogénure d'acyle de formule XCOR" tout particulièrement mis en oeuvre à l'étape d'estérification est le chlorure d'acétyle.

L'halogénure d'acide formé par estérification, peut être éliminé par entraînement à l'aide d'un gaz inerte, puis par traitement par une base. Après dévolatilisation des sous-produits, le polyorganosiloxane à fonction ester peut ensuite être récupéré par filtration par exemple.

Ce procédé présente l'avantage de conduire à des polyorganosiloxanes à fonctions esters, de très haute pureté, c'est-à-dire des produits dans lesquels les teneurs globales en motifs siloxanes α oléfiniques et/ou en impuretés α oléfiniques, à effets indésirables ou susceptibles de réagir, correspondent à un nombre de groupements α oléfiniques

pour 100g de polyorganosiloxane à fonction ester obtenu inférieur à 10⁻³, de préférence inférieur à 5x10⁻⁴.

Les motifs siloxanes α oléfiniques et impuretés α oléfiniques sont ceux de formules - Si - O - R , ROH et R*COOR , où R représente un radical α oléfinique, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 20 atomes de carbone, tel que défini ci-dessus (allyle ou méthallyle par exemple).

5

10

15

20

25

30

35

Les polyorganosiloxanes à fonctions esters de formule (I) sont présents à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire à une température de l'ordre de 10 à 30°C sous pression atmosphérique. Ils présentent des viscosités généralement inférieures à 5000 mPa.s.

On entend par le terme composition ou formulation cosmétique tous les produits ou préparations cosmétiques comme celles décrites dans l'annexe I ("Illustrative list by category of cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976, dite directive cosmétique.

Pour une bonne utilisation comme agents anti-transfert dans les compositions cosmétiques, lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters de formules ci-dessus peuvent être mis en oeuvre à raison de 0,1% à 30%, de préférence de 3% à 10% du poids desdites compositions cosmétiques.

Les compositions cosmétiques contenant lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters de formules ci-dessus comme agents anti-transferts, peuvent être formulées en un grand nombre de types de produits pour la peau et/ ou le cheveu (ou plus généralement la kératine), comme les mousses, les gels (coiffants notamment), les conditionneurs, les formulations pour le coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux, les formules de rinçage, les lotions pour les mains et le corps, les produits régulant l'hydratation de la peau, les laits de toilette, les compositions démaquillantes, les crèmes ou lotions de protection contre le soleil et le rayonnement ultra-violet, les crèmes de soins, les préparations anti acné, les analgésiques locaux, les mascaras, les déodorants, les antiperspirants, les rouges à lèvres et bien d'autres compositions du même type.

D'une manière préférentielle, les dits polyorganosiloxanes à fonctions esters sont utilisés dans des compositions cosmétiques anti-transfert pour la peau.

Lesdites compositions cosmétiques peuvent faire appel à un véhicule ou à un mélange de véhicules compatible(s) avec une application sur le cheveu et/ou la peau. Ledit véhicule peut représenter de 0,5% à 99,5% environ du poids de ladite composition, préférentiellement de 5 à 90% environ. Le terme "compatible avec une application sur le cheveu et/ou la peau" signifie ici que le véhicule autre n'abime pas ou n'exerce pas d'effets négatifs sur l'aspect du cheveu et/ou de la peau ou ne crée pas d'irritation de la peau et/ou l'oeil et/ou du cuir chevelu.

Les véhicules compatibles avec les applications décrites dans cette invention comprennent ceux habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques pour le cheveu et/ou la peau, par exemple ceux présents dans les sprays, les mousses, les toniques, les gels, les shampooings, ou les lotions de rinçage.

Le choix du véhicule approprié dépendra de la nature des ingrédients utilisés, et de la destination du produit formulé, selon que celui-ci est censé être laissé sur la surface où il a été appliqué (par exemple sprays, mousses, lotion tonique, crème, ou gels) ou rincé après utilisation (par exemple shampooing, conditionneur, lotions de rinçage).

10

15

20

25

30

35

Lesdits véhicules peuvent être constitués d'au moins un solvant pour solubiliser ou disperser les ingrédients utilisés, comme l'eau, les alcools en C₁-C₆, et leurs mélanges (en particulier l'eau et le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, et leurs mélanges), ou d'autres solvants comme l'acétone, les hydrocarbures (comme l'isobutane, l'hexane, le décane), les hydrocarbures halogénés (comme les fréons), le linalool, les esters (comme l'acétate d'éthyle, le phtalate de dibutyle), les silicones volatils (en particulier le phényl pentaméthyl siloxane, le méthoxypropyl heptaméthyl cyclotétrasiloxane, le chloropropyl pentaméthyldisiloxane, l'hydroxypropyl pentaméthyl disiloxane, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopenta siloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltetrasiloxane) et leurs mélanges.

L'ensemble des véhicules utilisés peut être constitué de solvants miscibles ou non miscibles les uns avec les autres.

Lorsque les compositions cosmétiques se présentent sous la forme de sprays, lotions toniques, gels, ou mousses, les solvants préférentiels autres comprennent l'eau, l'éthanol, les silicones volatils et leurs mélanges.

Les mousses et les sprays aérosol peuvent aussi faire appel à n'importe quel propulseur capable de générer les produits sous forme de mousse ou sous forme de sprays fins, uniformes. A titre d'exemples, on peut citer le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, le propane, le n-butane, ou l'isobutane.

Les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) sont particulièrement bien adaptés à des utilisations comme agents anti-transfert dans des compositions cosmétiques contenant au moins 3%, de préférence de 5 à 90% de solvants alcooliques comme l'éthanol, le propylène glycol, le glycérol.

Les véhicules peuvent prendre un grand nombre de formes, par exemple la forme d'émulsions incluant les émulsions eau dans huile, huile dans eau, et les émulsions multiples. Ces émulsions couvrent une grande plage de viscosité, de 100 à 2000000 mPa.s. . Ces émulsions peuvent aussi être délivrées sous forme de mousses ou de sprays en utilisant soit un dispositif de type pompe mécanique, soit sous forme d'aérosol pressurisé par l'emploi d'un gaz propulseur. Elles peuvent être également

rhéologiquement modifiées (augmentation de viscosité) par exemple par l'addition de gommes, résines, polymères, cires ou sels.

A côté desdits polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I), peut se trouver au sein desdites compositions cosmétiques au moins 0,5% d'au moins un ingrédient cosmétiquement acceptable.

Ainsi, lesdites compositions peuvent comprendre au moins un agent tensioactif. Les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) peuvent être présents dans lesdites compositions sous forme de particules dispersées de taille pouvant aller de 0,02 à 100 microns (émulsions), soit sous forme de microémulsions.

10 Lesdites compositions cosmétiques peuvent comprendre :

5

20

25

30

35

- de l'ordre de 1 à 60% de leur poids, de préférence de l'ordre de 5 à 25 % de leur poids, d'au moins un agent tensioactif
- de l'ordre de 0.5 à 50% de leur poids, de préférence de l'ordre de 0,5 à 10 % de leur poids, d'au moins un polyorganosiloxane à fonction ester de formule (I).
- Les dits agents tensioactifs sont mis en oeuvre pour disperser, émulsionner, solubiliser, stabiliser les divers constituants de la composition, notamment ceux utilisés pour leurs propriétés anti-transfert, émollientes ou humectantes.
 - Les agents tensioactifs pouvant être présents dans lesdites compositions cosmétiques peuvent être de type anionique, non-ionique, cationique, zwitterionique ou amphotère ; on peut citer à titre d'exemples, des

agents tensio-actifs anioniques tels que

- . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO $_3$ M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C $_8$ -C $_2$ O, de préférence en C $_1$ -C $_1$ O, R' un radical alkyle en C $_1$ -C $_1$ O, de préférence en C $_1$ -C $_2$ O et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C $_1$ 4-C $_1$ 6;
- . les alkylsulfates de formule ROSO $_3$ M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C_{10} - C_{24} , de préférence en C_{12} - C_{20} et tout particulièrement en C_{12} - C_{18} , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que cidessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0.5 à 6 motifs, de préférence de 0.5 à 3 motifs OE et/ou OP;
- . les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkylsiéthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;

agents tensio-actifs non-ioniques tels que

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylénes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
 - . les glucosamides, glucamides;

5

10

15

25

- . les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966)
- . les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Co.
 - . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF;
 - . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C_{10} - C_{18} diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C_{8} - C_{22} éthyl dihydroxy éthylamines ;
 - . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 et leurs dérivés polyoxyalkylénés;
- 30 les amides d'acides gras en C₈-C₂₀
 - . les acides gras éthoxylés
 - . les amides, amines, amidoamines éthoxylées

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques tels que

- * ceux de type bétaine comme
- les bétaïnes

R1 R2 R3 NR4 C(O)O-

les sulfo-bétaïnes

R1 R2 R3 NR4 SO3-

- · les amidoalkylbétaïnes
- 5 R1C(O) NH R2N (R3 R4) R5 C(O)O-
 - et les sulfo-bétaïnes

R1C(O) - NH R2N (R3 R4) R5 SO3-

formules dans lesquelles les radicaux R¹ représente un radical alkyle ou alcényle de 10 à 24 atomes de carbone, R², R³, R⁴, et R⁵ identiques ou différents représentent un radical alkyle ou alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

- * les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de proteines,
- * les cocoamphoacètates et cocoamphodiacétates répondant plus généralement à la formule
- 15 R¹C(O) NH CH₂CH₂ N CH₂CH₂ OH

CH₂ C(O)O Na

dans laquelle R1 a la signification ci-dessus et représente le plus souvent des chaînes coco et lauryle.

20 * les alkylampho-propionates ou -dipropionates,

25

30

* les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL® commercialisé par RHONE-POULENC, AMPHOLAC 7T/X® et AMPHOLAC 7C/X® commercialisés par AKZO NOBEL.

Les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) présentent en outre une bonne affinité pour les surfaces, et de par leur caractère silicone contribuent à la modification apparente de ces surfaces, celle-ci pouvant se traduire dans le cas du cheveu par une peignabilité plus aisée sur le cheveu mouillé ou une augmentation de brillance ou de volume, et dans le cas de la peau par un signal sensoriel.

Lesdites compostions cosmétiques dans lesquelles sont utilisés les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) peuvent donc en outre contenir des organopolysiloxanes non hydrosolubles et non volatils (appelés également par la suite "silicones non hydrosolubles et non volatils"). Parmi ceux-ci, on peut citer les huiles, gommes ou résines polyalkylsiloxanes, polyarylsiloxanes, polyalkylarylsiloxanes, ou leurs dérivés fonctionnalisés non hydrosolubles, ou leurs mélanges, non volatils.

Lesdits organopolysiloxanes sont considérés comme non hydrosolubles et non volatils, lorsque leur solubilité dans l'eau est inférieure à 50 grammes / litre et leur viscosité intrinsèque d'au moins 300 mPa.s. à 25°C.

A titre d'exemples d'organopolysiloxanes ou silicones non hydrosolubles et non volatils, on peut citer des gommes silicones comme par exemple la gomme diphenyl dimethicone commercialisée par la société Rhône-Poulenc, et de préférence les polydimethylsiloxanes présentant une viscosité au moins égale à 60000 mPa.s. à 25°C, et de façon encore plus préférentielle, ceux d'une viscosité supérieure à 2000000 mPa.s. à 25°C, tels que la Mirasil DM 500000[®] commercialisée par la société Rhône-Poulenc.

5

10

15

20

25

30

35

Les compositions cosmétiques dans lesquelles sont utilisés polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I), peuvent en outre contenir des agents conditionneurs. Parmi les agents conditionneurs pouvant être utilisés dans le cadre de cette invention, on retrouve les agents conditionneurs d'origine animale, comme les hydrolysats de protéines animales, comme le sel d'ammonium de diméthylou triméthyl stéarate d'hydrolysats de collagène, de soie, de kératine ; les agents conditionneurs d'origine synthétique, plus connus sous le nom polyquaternium, comme le copolymère de la N,N'-bis((diméthylamino)-3 propyl) urée et du oxy-1,1' bis(chloro-2) éthane ou polyquaternium-2, le copolymère du chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de l'acrylamide ou polyquaternium-7 ; les dérivés cationiques de polysaccharides, comme la cellulose cocodimonium hydroxyéthyl, le guar hydroxypropyl trimonium chlorure, l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure (JAGUAR C13S®), JAGUAR C162[®] commercialisés par RHONE-POULENC), l'éther de poly(oxyéthanediyl-1,2) hydroxy-2 chlorure de triméthylammonium-3 propyl cellulose ou polyquaternium-10; les dérivés de silicones comme l'amodiméthicone, le copolyol cétyl diméthicone, le diméthicone copolyol, le triméthylsilyl amodiméthicone, le polyquaternium-80; les agents tensioactifs de type cationiques comme les halogénures de polyalkyl ammonium par exemple le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium ou le béhényl trimonium chlorure.

Les agents conditionneurs sont préférentiellement choisis parmi les agents conditionneurs d'origine synthétique, en particulier les polyquaterniums -2, -7, et -10, et les dérivés cationiques de polysaccharides, comme la cellulose cocodimonium hydroxyéthyl, le guar hydroxypropyl trimonium chlorure, l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure.

On préférera utiliser les dérivés cationiques de polysaccharides, et en particulier les dérivés de guar comme le guar hydroxypropyl trimonium chlorure et l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure.

Les compositions cosmétiques anti-transfert dans lesquelles sont utilisés les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I), peuvent également contenir des polymères à propriétés filmogènes pouvant être en outre utilisés comme résines fixatives. Ces polymères à propriétés filmogènes sont généralement présents dans

lesdites compositions à des concentrations comprises entre 0.01 et 10%, préférentiellement entre 0.5 et 5%.

Les polymères à propriétés filmogènes sont préférentiellement choisis parmi les oligomères, polymères, copolymères ou résines suivants :

- * copolymères acrylate de méthyle / acrylamide, copolymères polyvinylméthyléther / 5 anhydride maléique, copolymères acétate de vinyle / acide crotonique, copolymères de méthyle 1 butylaminoéthylméthacrylate, octylacrylamide acrylate polyvinylpyrrolidones, copolymères polyvinylpyrrolidone / méthacrylate de méthyle. copolymères polyvinylpyrrolidone / acétate de vinyle, alcools polyvinyliques. copolymères alcool polyvinylique / acide crotonique, copolymères alcool polyvinylique / 10 anhydride maléique, hydroxypropyl celluloses, hydroxypropyl guars, hydroxyalkyl sulfonates de sodium. polystyrène terpolymères hydroxypropyl quars, polyvinylpyrrolidone / éthyl méthacrylate/ acide méthacrylique, monométhyl éthers de poly(méthylvinyl éther / acide maléique), polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048), 15
 - * copolyesters dérivés d'acide, anhydride ou d'un diester téréphtalique et/ou isophtalique et/ou sulfoisophtalique et d'un diol, tels que
 - . les copolymères polyesters à base de motifs ethylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol (US-A-4 968 451)
- . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)
- . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyester obtenu à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréphtalique et/ou d'acide sulfoisophtalique et d'un diol, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol et d'un diisocyanate (FR-A-2 334 698)
 - . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
- 35 . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
 - . les copolymères polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol (EP-A-540374)

- . les copolymères comprenant des unités polyesters dérivés de diméthyltéréphtalate, d'acide isophtalique, de sulfoisophtalate de diméthyl et d'éthylène glycol et d'unités polyorganosiloxanes (FR-A-2 728 915).
- * résines cationiques dérivant en tout ou partie de monomères cationiques comme par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternarisé, le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyle, ou leurs mélanges.

De manière préférentielle, les polymères filmogènes sont du type polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), copolymères polytéréphtale d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, copolymères polytéréphtalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophtalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.

Ces polymères filmogènes sont préférentiellement dispersés ou solubilisés dans le véhicule choisi.

Les compositions cosmétiques anti-transfert dans lesquelles sont utilisés les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I), peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice.

Ces dérivés polymériques peuvent être présents dans lesdites compositions en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

- . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
- . les alcools polyvinyliques

5

10

15

20

25

30

35

- . les copolyesters dérivés d'acide, anhydride ou d'un diester téréphtalique et/ou isophtalique et/ou sulfoisophtalique et d'un diol décrits ci-dessus
- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984).

Les performances desdites compositions cosmétiques peuvent aussi être améliorées par l'emploi d'agents plastifiants. Ceux-ci constituer de 0,1 à 20% de la formulation, de préférence de 1 à 15%. Parmi les agents plastifiants particulièrement utiles, on peut citer les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les silicones copolyols, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.

On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates.

On peut également incorporer à ces compositions cosmétiques des agents humectants; on peut citer le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, la gélatine, l'aloe vera, l'acide hyaluronique, et des émollients qui sont généralement choisis parmi les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin...) ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson,...), des dérivés de ces huiles comme les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, le perhydrosqualane, le squalène, les diols comme le 1-2-propanediol, le 1-3-butanediol, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les polyéthylèneglycols ou polypropyléneglycols, les esters gras comme le palmitate d'isopropyl, le cocoate d'éthyl-2-hexyl, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide isostéarique.

Pour diminuer encore l'irritation ou l'aggression du tissu cutané, on peut aussi rajouter des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolysats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloides naturels (gomme de guar, de caroube, de tara,) ou issus de procédés de fermentation et les dérivés de ces polycarbohydrates comme les celluloses modifiées (par exemple hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose), les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés cationiques ou des dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar et carboxyméthyl hydroxypropylguar).

Des compositions cosmétiques anti-transfert particulières dans lesquelles sont utilisés les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) comme agents anti-transfert, sont celles comprenant un milieu huileux.

Parmi ces milieux huileux, on peut citer par exemple ceux dont dont la phase grasse principale est du type

- alcools gras aliphatiques saturés ou insaturés en C₆-C₂₂, de préférence en C₁₄-C₂₀, contenant éventuellement 1 ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène
- 30 ethers de polyéthylène glycol ou de polypropylène glycol et d'alcools gras en C_4 - C_{22} , de préférence en C_{10} - C_{20}
 - esters acétiques d'alcools gras aliphatiques saturés ou insaturés en C₆-C₂₂, de préférence en C₁₄-C₂₀, contenant éventuellement 1 ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène
- diesters aliphatiques de diacides carboxyliques en C₂-C₁₀, de préférence en C₂-C₈
 - triglycérides naturels ou synthétiques

5

10

15

20

25

- huiles isoparaffiniques aliphatiques

- huiles paraffiniques
- huiles polyisobutènes éventuellement hydrogénés
- huiles minérales

5

- huiles silicones non volatiles de faible viscosité

La quantité de polyorganosiloxane à fonction ester de formule (I) pouvant être utilisée dans lesdits milieux huileux est de préférence de l'ordre de 0,2 à 50, de préférence de l'ordre de 2 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids desdits milieux huileux.

Un phase grasse est considérée comme principale dans un milieu huileux, lorsque celle-ci représente de l'ordre d'au moins 10%, de préférence d'au moins 40% en poids dudit milieu huileux.

Parmi ces phases grasses principales, on peut citer notamment

- l'alcool oleïque
- l'adipate d'isopropyle
- le polypropylèneglycol (PPG)-3 myristyl éther (WITCONOL APM[®] commercialisé par WITCO), le PPG-4 myristyl éther, le PPG-4 lauryl éther, le PPG-10 cétyl éther
 - les mélanges de cétyl acétate et de lanoline alcool acétylé (CRODALAN LA® commercialisé par CRODA)
 - l'acide caprylique triglycéride
- 20 l'huile de maïs
 - l'huile de pépins de raisins
 - l'huile d'amande douce
 - l'huile de jojoba
 - le squalane

35

- les polyisobutènes éventuellement hydrogénés
 - l'huile de vaseline
 - les huiles paraffiniques telles que l'huile de vaseline
 - les huiles isoparaffiniques (MARCHOL 52^{\circledR} et MARCHOL 82^{\circledR} commercialisées par ESSO)
- les dimethicones de viscosité inférieure à 5000 mPa.s.
 - la phényltrimethicone (MIRASIL PTM de Rhône-Poulenc)
 - la diphényldimethicone de viscosité inférieure à 5000 mPa.s.

Des milieux huileux composés de mélanges d'émollients cosmétiques du type de ceux figurant notamment dans "Cosmetics & Toiletries" / n°93, page 107-juillet 1992, sont tout particulièrement préférentiels.

Ladite composition cosmétique peut être constituée par ledit milieu huileux luimême, éventuellement épaissi, ou par une émulsion simple ou multiple "eau dans huile" ou "huile dans eau", émulsion dans laquelle la phase huile est constituée par ledit milieu huileux éventuellement épaissi.

Ladite composition renfermant ledit milieu huileux éventuellement épaissi présent tel quel ou sous forme d'une émulsion simple ou multiple "eau dans huile" ou "huile dans eau", peut contenir en outre d'autres additifs classiques des formulations cosmétiques comme par exemple des cires silicones, des cires non silicones ou des dérivés minéraux. Ladite composition peut également être une formulation solide pouvant être éventuellement mise en forme par moulage, comme par exemple les déodorants, les antiperspirants ou les rouge à lèvres.

5

10

15

20

25

30

35

Lesdits polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) sont tout particulièrement intéressants pour la formulation des milieux huileux entrant dans la composition de gels solaires, déodorants, ou produits de maquillage. Lesdits milieux huileux contiennent alors plus de 10%, de préférence plus de 50% de leur poids d'huiles silicones volatiles, milieux pouvant être éventuellement épaissis afin de former des gels translucides grâce à l'emploi par exemple de cires silicones greffés alkyle comme la MIRASIL WAX B de Rhône-Poulenc (behenic ester dimethicone).

Les compositions déodorantes ou combattant la transpiration excessive ("antiperspirants") sont décrites dans la littérature. De telles compositions contiennent
généralement des silicones en raison des propriétés sensorielles apportées par ces
derniers. Le caractère volatil des silicones cycliques se traduit par une absence de
sensation de froid après dépot sur la peau, un toucher non gras, non collant et un
excellent comportement lubrifiant. Ces propriétés hautement appréciables pour donner
un caractère cosmétiquement acceptable aux compositions sont transférées aux autres
constituants de ces compositions comme les constituants actifs associés aux silicones.
Ces compositions peuvent également contenir d'autres types de silicones comme ceux
connus sous les dénominations dimethicone copolyol, diphenyl dimethicone, phenyl
dimethicone, amodimethicone ...(dictionnaire CTFA).

On trouve dans les compositions déodorantes ou "antiperspirantes" de nombreux autres composants, soit actifs contre la transpiration ou la formation d'odeurs désagréables, soit modifiant l'aspect physique des compositions, suivant que la composition finale se présente sous la forme d'un liquide, d'un gel ou d'un milieu solidifié. En fonction de leur aspect physique et en fonction du degré de gélification choisi, ces compositions peuvent se présenter sous la forme de bâtons (sticks), gels extrudés, applicateurs à bille, crèmes ...

L'application sur la peau du gel, de la crème épaisse ou gélifiée ou du milieu solidifié est rendue plus agréable lorsque la température de fusion ou de ramollissement du gel est proche de la température de la peau, ce qui se traduit par un effet de glissement lors de l'application.

Les agents épaississants, gélifiants ou solidifiants courants sont les sels de lithium, sodium, potassium, aluminium, zirconium, cérium ..., les acides stéariques, hydroxystéariques, béhéniques, montaniques, les esters d'acides carboxyliques ou hydroxycarboxyliques en C_{14} - C_{30} et de glycol, polyglycol, glycérol, polyglycérol, d'alcools aliphatiques en C_{2} - C_{30} , les éthers en C_{14} - C_{30} de polyethylene glycol ou polypropyleneglycol, les alcools aliphatiques en C_{14} - C_{30} , les cires silicones greffées alkyle et notamment les cires du type behenic ester dimethicone ...

5

10

15

20

25

30

35

On trouve aussi parmi les agents de texture, les cires conventionnelles ayant des points de fusion entre 30 °C et 150 °C comme la cire d'abeille, le spermaceti, la cire de carnauba, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine, l'ozokérite.

Les compositions déodorantes ou antiperspirantes contiennent également des composés hydroxylés comme l'éthanol, le propylène glycol, le glycérol.

Si les silicones volatils sont généralement compatibles avec les alcools, il n'en va pas de même des silicones non volatils dont la présence est souhaitable pour apporter des propriétés d'émollience, de résistance à l'eau, d'anti-transfert ou de rémanence. Si certains silicones non volatils, comme par exemple les diméthicones copolyols, peuvent être introduits en quantité limitée dans des milieux contenant de fortes proportions d'alcools, leur contribution négative au profil sensoriel de la composition rend leur emploi très limité.

Les dits polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) sont particulièrement intéressants car ils présentent la propriété d'être compatible avec les milieux riches en alcools, et ce sans nuire au profil sensoriel de la formulation.

En outre les polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) améliorent le toucher cosmétique de la composition en apportant un toucher comparable à celui d'une huile minérale tout en bénéficiant des propriétés spécifiques des silicones, comme l'amélioration de l'étalement sur la peau ou la non comedogénicité.

On trouve parmi les agents actifs utilisés dans les compositions déodorantes et/ou anti-perspirantes, des agents astringents limitant la transpiration, des agents antibactériens, des composés absorbants, des additifs contrôlant les odeurs désagéables comme le bis(pyridine)-2-2' disulfide décrit dans EP-A-483428 ou bien les aminoacides décrits dans WO 91/11998 ou encore l'acide undécylénique.

Parmi les composés astringents, on trouve des sels organiques ou inorganiques d'aluminium, de zirconium, de zinc ou leurs sels mixtes ou leurs mélanges. Ces composés sont décrits ou cités dans la littérature, en particulier dans la revue Cosmetics&Toiletries, Avril 1990, pages 35 à 39. Des exemples de ces composés sont le chlorure d'aluminium, le chlorhydrate d'aluminium et/ou de zirconium, le dichlorhydrate d'aluminium et/ou de zirconium, le tétrachlorhydrate d'aluminium et/ou de zirconium, le tétrachlorhydrate d'aluminium et/ou de zirconium, le pentachlorhydrate

d'aluminium et/ou de zirconium, le sesquichlorhydrate d'aluminium et/ou de zirconium, l'aluminium chlorhydrex, l'aluminium-zirconium chlorhydrex glycine, l'octachlorhydrate d'aluminium et de zirconium, le sulfate d'aluminium, le sulfate de zirconium, le chlorohydroglycinate de zirconium et d'aluminium, l'hydroxychlorure de zirconium, le lactate de zirconium et d'aluminium, le sulfate d'aluminium et de potassium, le chlorohydroxylactate d'aluminium et de sodium, le bromohydrate d'aluminium, le sulfocarbonate de zirco, le bromure d'aluminium, le phenolsulfonate de zirco associé au sulfate d'alminium.

5

10

15

25

30

35

Tous ces composés astringents peuvent être en outre encapsulés ou protégés par pelliculage, adsorption, complexation avec des polymères ou par toute autre technique appropriée comme celles décrites dans US-A-4624062.

Des composés bactéricides ou bactériostatiques peuvent être en outre ajoutés à ces compositions déodorantes afin de contrôler la prolifération de la flore microbienne se développant sur le corps. Parmi ces composés on peut citer la chlorhexidine et ses dérivés, la nisine, le trichlosan, le trichlorocarban.

La rémanence de ces composés sur la peau peut être améliorée, si désiré, par addition de 0 à 10 % en poids de polymères comme les polydiméthylsiloxanes et polydimethyldiphénylsiloxanes de haute viscosité, préférentiellement supérieure à 100000 mPa.s.

Les composés astringents sont généralement présents à des concentrations de 1% à 70% en poids, préférentiellement, de 5 à 50% en poids.

Les composés contrôlant la prolifération de la flore bactérienne sur la peau peuvent être introduits à des concentrations de 0,1 à 10 %.

Outre tous ces composés, on peut trouver également dans les compositions déodorantes d'autres composés volatils comme l'éthanol, l'isopropanol, des émollients comme ceux décrits dans la revue Cosmetics&Toiletries, Juillet 1992, Nj 107, pages 93 et suivantes, ou les composés comme les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les diols comme le 1-2-propane diol, le 1-3, butane diol, les polyéthylènes glycols ou polypropylènes glycols et leurs esters en C2-C12, les esters gras liquides comme le palmitate d'isopropyle, le cocoate d'ethyl-2-hexyl, le myristyl myristate, les esters en C2-C10 d'acides isostéarique ou d'acides hydroxycarboxyliques en C2-C8, des silicones non volatils comme les polyalkylsiloxanes linéaires, les silicones copolyols ou copolyethers ..., des parfums, des agents humectants comme le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, l'aloe vera, l'acide hyaluronique, les dérivés alcoxylés de sucre ou leurs esters comme les GLUCAM P20[®] ou le GLUCAM E20[®] commercialisés par AMERCHOL, de l'eau. Lorsque la composition contient des agents à caractère hydrophile marqué, des agents compatibilisants comme des tensioactifs anioniques,

non ioniques, cationiques ou zwitterioniques peuvent être utilisés. Parmi ces tensioactifs, ceux comportant un squelette polyorganosiloxane sont les préférés.

Les dits polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) peuvent être utilisés comme agents anti-transfert dans les compositions cosmétiques de protection solaire. D'autres silicones peuvent être présents.

5

10

15

20

25

30

35

Les silicones volatils cycliques, comme l'octaméthyl cyclotétrasiloxane sont utilisés pour leur volatilité qui permet un sèchage rapide de la composition appliquée sur la peau sans se traduire par une sensation de froid. En outre, ils apportent aux compositions les propriétés cosmétiques recherchées en facilitant l'étalement des compositions sur la peau et en diminuant le caractère huileux ou gras de ces compositions particulièrement lorsqu'elles sont formulées sous la forme d'huile, de gel solaire ou d'émulsion à phase continue huileuse.

D'un façon générale les silicones sont aussi utilisés pour leurs bonnes propriétés émollientes ou protectrices de la peau. Ces propriétés sont décrites par exemple dans une monographie de l'US Food and Drug Administration (Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Skin Protectant Drug Products for Over the Counter Human Use, 21 CFR Part 347). Les silicones les mieux adaptés pour leurs propriétés émollientes sont les polydimethylsiloxanes, les silicones copolyols, les diphenyldimethicones, les phényltrimethicones, les alkylpolysiloxanes, les dimethiconols, de viscosités comprises entre 20 et 10000 mPa.s.

La résistance à l'eau est essentielle pour assurer la persistance dans le temps de la protection solaire ou anti-UV sur la peau.

L'utilisation de polydimethylsiloxane de haute masse moléculaire pour assurer une meilleure persistance sur la peau des actifs anti UV est enseignée dans EP-A-197485.

En particulier les polydiméthylsiloxane de degré de polymérisation supèrieure à 5000 unités dimethylsiloxy sont sensiblement résistants au lavage.

Cependant, l'optimisation du profil sensoriel passe souvent par l'emploi d'autres composés que les silicones, en particulier si l'aspect sec nécessite d'être modifié.

Pour répondre aux attentes des consommateurs qui demandent de plus en plus de produits "oil-free", il devient nécessaire de développer des solutions alternatives aux huiles minérales en particulier des produits non occlusifs. Les huiles minérales présentent cette propriété non souhaitée d'occlusivité.

Outre ces additifs, les compositions cosmétiques protectrices contre les effets du rayonnement UV contiennent des molécules organiques agissant comme filtres UV, ou de particules minérales agissant comme barrière physique au rayonnement UV. Ces filtres ou adsorbants UV sont bien connus de la littérature ; ils sont par exemple décrits dans l'article de la revue Cosmetics&Toiletries, Vol 102, mars 1987, p21 et suivantes. On peut citer par exemple les filtres UV comme les para amino benzoates et leurs

dérivés, les salicylates, les cinnamates, les benzophénones, le benzylidène camphre, les benzotriazoles et leurs dérivés et d'une manière générale les filtres cités dans l'annexe 7 de la directive européenne 76/768/EEC.

Ces filtres anti UV peuvent être en outre greffés sur une chaîne polymérique en particulier sur une chaine polysiloxanique.

5

10

15

20

25

30

35

Parmi les particules minérales, on peut citer les particules d'oxyde de titane, d'oxyde de zinc ou de cérium. Ces particules ou nanoparticules d'oxyde minéraux sont éventuellement recouvertes en surface de polymères, de molécules organiques ou d'autres composés minéraux afin d'améliorer leur compatibilité avec les phases organiques et diminuer leur réactivité de surface comme la photocatalyse.

Lesdits polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) peuvent être introduits dans les compositions de protection solaire à des concentrations comprises entre 0,5% et 90% en poids de la composition, préférentiellement de 5% à 20% en poids de cette composition, afin d'améliorer le toucher de ces compositions, de faciliter leur étalement, de véhiculer des ingrédients permettant d'augmenter la persistance des agents actifs comme les anti UV sur la peau et de maintenir dans le temps l'activité protectrice de la composition déposée sur la peau.

Les dits polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) peuvent être combinés avec les composés gélifiants ou épaississants comme les cires ou les milieux cireux décrits précédemment.

Outre ces composés, les compositions de protections solaire peuvent comporter les émollients classiquement utilisés en cosmétique, des parfums, des colorants, des pigments ou des laques, des conservateurs, des composés actifs contre l'oxydation ou les radicaux libres, des agents hydratants de la peau et de l'eau.

Les dits polyorganosiloxanes à fonction ester de formule (I) peuvent être également utilisés dans des compositions cosmétiques de maquillage pour leur conférer une propriété anti-transfert.

Les compositions de maquilllage à effet anti-transfert peuvent également contenir des solvants volatils, de basse viscosité comme les isoparaffines contenant de 8 à 20 atomes de carbone, ou leurs mélanges, ainsi que des silicones non volatils comme les polydiméthylsiloxanes cycliques ou linéaires.

Ces compositions de maquillage peuvent également contenir des cires silicones, dont le point de fusion est au moins supérieur à 25°C. La fonction de ces cires consiste à gélifier la phase organique de la composition. A titre d'exemples de cires silicones appropriées, on peut citer le lauroyl triméthylolpropane siloxy silicate, l'isostéaryltriméthylolpropane siloxy silicate, les alkyl C₆-C₃₀ polydiméthylsiloxanes, les cires silicones à fonction ester comme la béhénic ester diméthicone commercialisée par la société Rhône-Poulenc.

Les compositions de maquillage peuvent aussi contenir d'autres cires dont le point de fusion est généralement de l'ordre de 35 à 120°C comme les cires synthétiques, la cérésine, les paraffines, l'okozérite, la cire de carnauba, la candelilla wax, le beurre de cacao, ou leur mélange. Les compositions de maquillage peuvent aussi contenir des poudres ou plus généralement des matières sèches dont la taille de particules se situe généralement entre 0,02 et 50 microns. Ces poudres peuvent être colorées ou non (poudre blanche). A titre d'exemple, on peut citer l'oxychlorure de bismuth, le mica et mica titane, la silice éventuellement fonctionnalisée, les polymères synthétiques comme le Téflon, les polyacrylates, les polyéthylènes ou le Nylon, le silicate d'alumine, les bentonites, la cellulose, les dérivés de magnésium comme l'aluminosilicate, l'oxyde, le carbonate, l'hydroxyde, les montmorillonites, le talc, le stéarate de zinc, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, ou leurs mélanges. Ces différents produits peuvent avoir été modifiés en surface par des huiles minérales ou des huiles silicones afin d'améliorer leur compatibilité en milieu hydrophobe.

5

- On peut également trouver des pigments organiques ou minéraux. Les pigments organiques sont généralement de nature aromatiques comme les azo, indigoid, triphénylméthane, anthraquinone, et xanthine et sont repris sous les dénominations D&C et FD&C. Les pigments inorganiques sont généralement des sels métalliques insolubles d'additifs colorants.
- D'une manière générale, le rapport pondéral pigment / poudre est compris entre 1 / 20 et 20 / 1 selon le type de formulation de maquillage. Selon le type de formulation, la quantité de pigment variera de façon générale entre 5 et 50% du total de la composition cosmétique. De même, la quantité de poudre pourra varier d'environ 10 à 20% du poids de la composition.
- La composition de maquillage peut également contenir des huiles, préférentiellement des mélanges d'huiles de viscosité différentes. On peut utiliser des huiles de viscosité comprise entre 5 et 100 mPa.s à 25°C. A titre d'exemple, on pourra utiliser des huiles comme l'isotridécyl isonononoate, le cétyl stéarate, l'isodécyl néopentanoate, le coco dicaprylate/caprate, l'isododécanol, ou leurs mélanges. On pourra également utiliser des huiles de viscosité comprise entre 200 et 1000000 mPa.s à 25°C comme par exemple l'huile de ricin, les dérivés de lanoline, l'huile de coprah, des triglycérides, l'huile de colza, la trihydroxystéarine, l'huile de gremes de blé, le cholestérol, ou leurs mélanges. Ces huiles pourront d'une manière générale constituer de 1-20% du total de la formulation de maquillage.
- On pourra également employer d'autres ingrédients comme des conservateurs, des agents antioxydants, des actifs conventionnellement utilisés comme des vitamines ou leurs dérivés.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

5 Exemple 1

10

15

20

30

35

Hydrosilylation

Dans un réacteur de 5000 I sous azote équipé d'un dispositif de refroidissement par double-enveloppe et d'un condenseur, on introduit à température ambiante (20-25°C) 1360 kg d'alcool allylique (soit environ 23448 moles) et 232 g de catalyseur de Karstedt, complexe de Pt"0" dans le divinyltétraméthylsiloxane à 10 % de platine.

La masse réactionnelle est portée à reflux de l'alcool allylique (T \pm b = 97°C) et on introduit en 3 heures 2086 kg (soit 9676 moles de motifs SiH) d'une huile de formule suivante :

Me₃SiO (SiMe₂O)₋₉ (SiMeHO)₋₄ SiMe₃

On laisse la réaction se poursuivre à 103°C pendant 4h30. La teneur en motifs SiH dosée par gazométrie est inférieure à 7.10⁻³ mole/Kg.

Les volatils sont éliminés à pression atmosphérique pendant 1h à une température de 120°C puis pendant 3 heures à une température de 120°C sous 20 mbar. On procède ensuite à un entrainement des volatils résiduels par de l'azote (2 h, 120°C, 40 mbars).

On recueille 3642 Kg d'une huile trouble.

Les analyses RMN et IR (ν C=0 : 1745 cm⁻¹) confirment la structure générale du produit obtenu :

Me₃SiO (SiMe₂O)_{~9} (SiMe[CH₂CH₂CH₂OH]O)_{~4} SiMe₃

Le nombre de moles de motifs ou impuretés α -éthyléniques (-Si-O-allyle, alcool allylique libre) est de l'ordre de 0,06 mole/Kg.

Estérification

Dans un réacteur de 5000 ml sous azote équipé d'un dispositif de refroidissement par double-enveloppe, on introduit 3888 g (soit environ 12 moles de motifs -OH) de l'huile γ-hydroxypropylée ci-dessus préparée.

On introduit en 2 heures 825 g (soit 10,5 moles) de chlorure d'acétyle en maintenant la température de la masse réactionnelle entre 17 et 23°C.

On observe une forte libération d'acide chlorhydrique qui est éliminé grâce à un courant d'azote. En fin d'addition, la teneur en acide chlorhydrique est de 3,2 % en poids. L'élimination se poursuit à température ambiante (22-25°C) pendant 8 heures de façon à obtenir une teneur de 1,56 % en poids. On rajoute alors 330 g d'hydrogénocarbonate de sodium (soit 3,9 moles) et on laisse encore réagir 39 heures à température ambiante

(22-25°C) de manière à éliminer tout l'acide chlorhydrique. Les volatils sont éliminés sous pression réduite pendant 9 heures sous 10 mbar à 100°C. On filtre ensuite sur carton (qualité 616) et on recueille 3479,4 g d'une huile limpide de viscosité dynamique à 25°C de 44 mPa.s.

5 Les analyses RMN et IR (ν C=O : 1745 cm⁻¹) confirment la structure générale du produit obtenu :

Me₃SiO (SiMe₂O)_{~9} (SiMe[CH₂CH₂OCOCH₃]O)_{~4} SiMe₃ Le nombre de moles de motifs ou impuretés α -éthyléniques (Si-O-allyles, alcool allylique libre, acétate d'allyle) est de l'ordre de 10⁻⁶ mole/Kg.

10

Exemple 2

15 Compatibilité avec les phases organiques

(10 parties en poids du produit de l'exemple 1 pour 100 paries en poids de phase organique)

Milieu organique	solubilité/aspect *
éthanol	S
propylène glycol	s/d
glycérine	d
hexylène glycol	S
PEG-7 glyceryl cocoate	ď
PPG-15 stearyl ether	s
huile de germe de blé	i
capryl/caprylic (C ₈ -C ₁₀) triglyceride	S
isopropyl myristate	s
dimethicone	d
huile minérale	i
isodécane	s/d

*Les abréviations ci-dessus ont la signification suivante :

- . s = soluble, solution transparente
- 20 . d = dispersable, trouble
 - . s/d = très léger touble
 - . i = insoluble

Exemple 3 : Fond de teint crème

INGREDIENTS	% EN POIDS
Behenic ester dimethicone	2
2. Produit de l'exemple 1	3
3. PEG-stéarate (stéarate de polyéthylène glycol)	2,5
4. isopropyl myristate	3
5. acide stéarique	5
6. talc	12
7. oxyde de titane	5
8. oxyde de fer rouge	0,5
9. conservateur	0,2
10. Parfum	0,2
11. Eau déionisée	qsp 100

PROCEDURE

Les ingrédients de 1 à 4 ainsi que le conservateur sont mélangés à 70°C et ajoutés à l'eau chauffée à 70°C sous cisaillement de manière à assurer l'émulsification. Les ingrédients 5 à 7 sont alors ajoutés sous agitation et le mélange refroidi à 40°C. Le parfum est ajouté.

Cette émulsion présente de bonnes propriétés de résistance à la perspiration et de 10 longue durée.

Exemple 4 : Rouge à lèvres hydratant et antitransfert

INGREDIENTS	% EN POIDS
1. Béhénic ester diméthicone	15
2. Produit de l'exemple 1	10
3. cire de carnauba	2
4. cérésine	4
5. cire de candellila	5
6. cire microcristalline	2
7. cire d'abeille	5
8. lanoline	4
9. huile de ricin	20
10. alcool hexadécylique	20
11. glycérol	3

12. monostéarate de glycérol	2
13. oxyde de titane	2
14. pigment Red#202	2
15. pigment Red#4 A1 lake	3
16. pigment Red#204	1
17. antioxydant	qs
18. parfum	qs

PROCEDURE

Les ingrédients de 1 à 8, 10, et 12 sont fondus sous l'effet de la température et l'ingrédient 11 est ajouté sous agitation. Les ingrédients 13 à 18 sont dispersés dans 9 et ajoutés au mélange précédent. On procède alors à une homogénéisation puis le mélange est transféré dans des moules et refroidi.

On obtient un rouge à lèvres avec de bonnes propriétés de rétention d'eau et agréable à porter.

10

5

Exemple 5 : Rouge à lèvres anti-transfert

INGREDIENTS	% EN POIDS
cire synthétique	6
cérésine	4
paraffine	3
isododécane	10
cyclométhicone	40
produit de l'exemple 1	5
béhénic ester diméthicone	5
oxyde de titane	3
Mica/titane	5
oxychlorure de bismuth	10
pigment Yellow 5 aluminium lake	3
pigment Red#7 calcium lake	4
antioxydant	qs
conservateur	qs

Le rouge à lèvres présente un profil sensoriel bien adapté. En particulier, il est facile à étaler, agréable à porter.

Les propriétés anti-transfert sont évaluées par un test sensoriel effectué par un groupe de trente personnes, consistant à comparer le transfert sur la peau, en comparaison à une formulation du commerce ne contenant pas d'agent anti-transfert de l'exemple 1. Après application du rouge à lèvre sur les lèvres et attente pendant cinq minutes, chaque personne a procédé à l'application par baiser sur la partie supérieure de sa main et jugé de la présence de trace de rouge à lèvre.

Les résultats sont les suivants :

	rouge à lèvre de l'exemple 5	rouge à lèvre traditionnel
ne laisse pas de trace	24	6
laisse une trace	6	24

10 Ces résultats montrent que le rouge à lèvre contenant le produit de l'exemple 1 présente de meilleures propriétés anti-transfert qu'un rouge à lèvre traditionnel.

Exemple 6: Lotion solaire

15

5

INGREDIENTS	% EN POIDS
produit de l'exemple 1	10
cyclométhicone	10
Parsol MCX	5
isopropyl myristate	5
oleth-25	2
ceteth-20	1
potassium lauryl phosphate	2
glycérol	3
eau déionisée	62

Cette lotion solaire sous forme d'émulsion présente de bonnes propriétés d'étalement sur la peau et de résistance à l'eau.

20

Exemple 7 : Antiperspirant / déodorant

INGREDIENTS	% EN POIDS
1. Cyclométhicone	7
2. Diméthicone copolyol	5

26

3. produit de l'exemple 1	7
4. aluminium chlorohydrate	50
5. propylène glycol	15
6. eau	16

On ajoute lentement sous forte agitation un mélange des ingrédients 3, 4 et 5 à un mélange des ingrédients 1 et 2. La dispersion résultante est homogénéisée. On obtient un gel transparent après ajustement des indices de réfraction. Cette formulation présente une bonne résistance à la perspiration.

Exemple 8: "Roll-on" (déodorant)

INGREDIENTS	% EN POIDS
produit de l'exemple 1	5
cyclomethicone	70
Ethanol anhydre	5
aluminium zirconium tetrachlorohydrex GLY	20

10

5

Exemple 9 : Spray capillaire

INGREDIENTS	% EN POIDS
Cyclométhicone	85
cyclométhicone (et) diphenyldimethicone	10
produit de l'exemple 1	5

15

Exemple 10 : Formulation de traitement pour cuticule

INGREDIENTS	% EN POIDS
Cyclométhicone	85
cyclométhicone (et) dimethicone	10
produit de l'exemple 1	5

Exemple 11 : Lait démaquillant

INGREDIENTS	nom INCI	% en poids
PHASE A		
Paramul J	Cetearyl Alcohol and Ceteareth-20	2,00
Dermol DISD	diisostearyl dimer Dilinoleate	4,00
Waglinol 6016	isopropyl palmitate	7,00
huile de camelia	Camellia Kissi oil	4,00
Alcohol 260	Ethanol	1,00
PHASE B		
eau distillée	Aqua	73,70
Rhodicare S	Xanthan gum	1,00
PHASE C		
Miranol C2M conc NP	disodium cocoamphodiacetate	2,00
PHASE D		
Produit de l'exemple 1		5,00
PHASE E		
Parfum FBF 0239	Fragrance	0,30
Acid citric 50%	Citric Acid	pH 6,2

PROCEDURE

Chauffer la phase A à 75°C. Disperser le Rhodicare S dans l'eau et chauffer à 75°C. Dès que les deux phases sont homogènes, émulsionner la phase A dans la phase B. Laisser refroidir jusqu'à 40°C et ajouter les phases C et D. Ajouter enfin la phase E dès le retour à la température ambiante.

CARACTERISTIQUES

pH: 6,20

Exemple 12 : Lotion démaquillante

INGREDIENTS	nom INCI	% en poids
PHASE A		
eau distillée	Aqua	84,20
Jaguar C 162	hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chloride	0,50
Parahydroxybenzoate de methyle	methyl paraben	0,20
PHASE B		
Produit de l'exemple 1		10,00
Glycerol	Glycerin	5,00
PHASE C		
extrait de Senega	Polygala Senega extract	0,10

PROCEDURE

Incorporer le Jaguar dans la PHASE A. A l'obtention de la transparence, incorporer les phases B and C.

CARACTERISTIQUES

Produit transparent

pH: 6,20

Exemple 13 : Crème après solaire

INGREDIENTS	nom INCI name	% en poids
PHASE A		
produit de l'exemple 1		5,0
MIRASIL C-DPDM	Cyclomethicone (and)	5,0
	Diphenyldimethicone	
Octyl Cocoate	Octyl Cocoate	7,0
Huile de Jojoba	Jojoba (Buxus Chinensis) Oil	2,0
Huile de pépin de raisin	Grape (Vitis Vinifera) Seed Oil	1,0

q.s.

PHASE B		
TEFOSE 63	PEG-6 (and) PEG-32 (and) Glycol	10,0
	Stearate	
Allantoine	Allantoin	0,5
eau déionisée	Aqua	qsp 100
PHASE C		
conservateur	Preservative	q.s.
PHASE D		

Chauffer à 75°C les phases A et B séparemment. Homogénéiser la phase A, l'ajouter dans la phase B sous faible cisaillement. Refroidir à 45°C, ajouter les phases C et D et agiter jusqu'à refroidissement à température ambiante.

Perfume

CARACTERISTIQUES

PHASE B

parfum

Apparence crème blanche

pH : 6.5

Viscosité à 25°C : 70000 mPa.s (Brookfield : Helipath stand, spindle

C, 10 rpm)

5

Exemple 14: Huile solaire

INGREDIENTS	nom INCI	% en poids
Cyclométhicone	Cyclométhicone	27,0
Isopropyl Palmitate	Isopropyl Palmitate	25,0
Diisopropyl Adipate	Diisopropyl Adipate	25,0
produit de l'exemple 1		5,0
MIRASIL C-DPDM	Cyclomethicone (and)	15,0
	Diphenyldimethicone	
Benzophenone-3	Benzophenone-3	3,0
Colorant	Dye	a.p

PROCEDURE

Dissoudre la Benzophenone-3 dans les esters sous agitation. Ajouter le produit (IV) et homogénéiser. Ajouter la MIRASIL C-DPDM, et homogénéiser.

CARACTERISTISQUES

5 Apparence:

liquide transparent

Viscosité à 25°C:

60mPa.s (Brookfield: spindle n°2, 100 rpm)

Exemple 15: Gel solaire

10

INGREDIENTS	nom CTFA	% en poids
PHASE A		
Myritol 318	Caprylic/ Capric Triglyceride	17,5
Cetiol V	Decyl oleate	7,8
produit de l'exemple 1		4,0
Mirasil DPDM	Diphenyl Dimethicone	5,8
Huile de vaseline	Paraffin Oil	50,8
PHASE B		
Rhodialux A	Benzophenone 3	2,7
PHASE C		
Novogel ST	Aluminium Stearate (and) Mineral Oil	7,8
Acide isostéarique	Isostearic Acid	3,6

PROCEDURE

- Mélanger sucessivement les composés de la phase A
- Ajouter le Rhodialux A au mélange précédent et homogénéiser dans un bain-marie à 75°C
- Ajouter le Novogel ST et l'acide isostéarique et agiter à 75°C jusqu'à homogénéisation complète
 - Refroidir sous agitation

CARACTERISTIQUES

20 Apparence : gel translucide

Exemple 16 : Démaquillant

INGREDIENTS	nom INCI	% en poids
PHASE A		
Hetester PHA	Propylene Glycol Isoceteth-3 acetate	10,00
produit de l'exemple 1		5,00
MIRASIL CM5	cyclométhicone	5,00
Dermol M5	Caprylic / Capric Triglycerides	5,00
PHASE B		
Eau déionisée	Aqua	qsp 100
RHODICARE S	Xanthan gum	0,80
PHASE C		
MIRANOL ULTRA C32	Sodium Cocoamphoacetate	2,00
PHASE D		
Parfum	Parfum	0,20
		-,

PROCEDURE

5 Disperser le RHODICARE S dans l'eau, ajouter l'eau, puis la phase A dans la phase B sous forte agitation.

Ajouter la phase C et la phase D.

Ajuster le pH avec l'acide citrique.

CARACTERISTIQUES

Apparence liquide blanc pH : 6,0-6,5

Viscosité à 25°C : 3000 mPa.s (Brookfield sp4, 20 rpm)

Exemple 17 : Maquillage léger

INGREDIENTS	nom CTFA	% en poids
PHASE A		
RHODICARE H	Xanthan gum	1,00
Propylene glycol	Propylene glycol	5,00
Magnesium Aluminium Silicate	Magnesium Aluminium Silicate	0,50
Eau	Aqua	qsp 100
PHASE B		
Cetyl acetate (et) Acetylated lanolin	Cetyl acetate (and) Acetylated lanolin	2,00
alcohol	alcohol	
produit de l'exemple 1		4,00
C12-C15 Alkyl benzoate	C12-C15 Alkyl benzoate	5,00
Isopropyl myristate	Isopropyl myristate	5,00
Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0,50
Glyceryl stearate (et) PEG-100	Glyceryl stearate (and) PEG-100	5,00
stearate	stearate	
PHASE C		
dioxide de titane et oxydes de fer	Titanium dioxide and Iron oxides	9.50

PROCEDURE

Disperser le Magnesium Aluminium Silicate et le RHODICARE H dans l'eau sous forte agitation et chauffer à 75°C. Mélanger la phase B et chauffer à 75°C.

Ajouter la phase C à la phase B et mélanger jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

Ajouter le mélange des phases B et C à la phase A sous forte agitation.

Refroidir à température ambiante et ajouter le parfum.

CARACTERISTIQUES

pH : 5,0-6,0

Viscosité à 25°C : 11000 mPa.s (Brookfield n°4, 5 rpm)

Exemple 18 : Crème de jour

INGREDIENTS	nom CTFA	% en poids
PHASE A		
huile de paraffine	Mineral Oil	5,0
Miglyol 812 N	Caprylic/ Capric Triglyceride	5,0
Isopropyl myristate	Isopropyl Myristate	3,0
huile de tournesol	Sunflower Seed Oil	4,0
produit de l'exemple 1		0,5
Lorol C18	Stearyl Alcohol	1,0
α -Tocopherolacetate	Tocopheryl acetate	2,0
PHASE B		
MIRASOFT POH	Hydrogenated Palm Oil	5,0
	Sucroglyceride	
glycerol	Glycerin	3,0
conservateur	preservative	q.s.
eau déionisée	Aqua	qsp 100
RHODICARE S	Xanthan Gum	0,2

PROCEDURE

Chauffer les deux phases à 75°C. Ajouter la phase A à la phase B sous fort cisaillement. Homogénéiser à l'Ultra Turrax et refroidir à température sous agitation.

5

CARACTERISTIQUES

Apparence crème blanche

pH : 6-7

Viscosité à 25°C : 32800 mPa.s Brookfield LVT, spindle E, 6 rpm

Exemple 19 : Crème de nuit

INGREDIENTS	CTFA	% en poids
PHASE A		
Huile de paraffine	Mineral Oil	15,0
Arlamol HD	Isohexadecane	10,0

Miglyol 812 N	Caprylic/Capric Triglyceride	5,0
Huile de germe de blé	Wheat Germ Oil	3,0
produit de l'exemple 1		0,5
Arlacel 60	Sorbitane Stearate	2,0
Lorol C18	Stearyl Alcohol	0,5
α -Tocopherolacetat	Tocopheryl Acetate	1,0
PHASE B		
MIRASOFT POH	Hydrogenated Palm Oil	5,0
	Sucroglyceride	
Glycerine	Glycerin	4,0
Conservateur	Preservative	q.s.
RHODICARE S	Xanthan Gum	0,3
Eau	Aqua	qsp 100

PROCEDURE

Chauffer les deux phases à 75°C. Ajouter la phase A à la phase B sous fort cisaillement. Homogénéiser à l'Ultra Turrax et refroidir à température sous agitation.

CARACTERISTIQUES

Apparence crème blanche

pH : 6-7

Viscosité à 25°C :100600mPa.s (Brookfield LVT, spindle F, 6 rpm)

5

Exemple 20 : Emulsion (huile dans eau) solaire de SPF égal à 10

INGREDIENTS	INCI name	% en poids
PHASE A		
Arlatone 985	POE-5-Stearyl Stearate	4,0
Brij 721	Steareth-21	2,0
Parsol MCX	Octyl Methoxycinnamate	5,0
produit de l'exemple 1		4,0
DUB DNPG	Neopentyl Diheptanoate	4,0
Dermol M5	Caprylic / Capric Triglycerides	3,0
Huile de pépin de raisin	Grape (Vitis Vinifera) Seed Oil	3,0
MIRASIL WAX B	Behenic Ester Dimethicone	1,0

Oxynex 2004	BHT (and) Glyceryl Stearate (and) Glyceryl Oleate (and) Ascorbyl Palmitate (and) Citric Acid (and) Propylene Glycol	0,1
PHASE B		

Eau déionisée	Aqua	qsp 100
Atlas G2330	Sorbeth-30	4,0
Conservateur	-	qs
Parfum	Parfum	qs

PROCEDURE

Chauffer les phases A et B à 75°C séparemment. Sous très fort cisaillement, incorporer la phase A dans la phase B et homogénéiser. Refroidir à température ambiante sous faible cisaillement et ajouter conservateur et parfum.

CARACTERISTIQUES

crème blanche Apparence

: 6 рΗ

5

Exemple 21 : Base pour crème

INGREDIENTS	nom INCI	% en poids
PHASE A Mirasil DM300 produit de l'exemple 1	Dimethicone	15,0 5,0
PHASE B		
Rhodicare S	Xanthan Gum	0,15
Arlatone 2121	Sorbitan Stearate (and) Sucrose Cocoate	5,5
Glycerol	Glycerin	4,0
Conservateur	Preservative	qs
Eau	Aqua	qsp 100

PROCEDURE

Disperser et hydrater le Rhodicare S dans l'eau. Ajouter le glycérol et l'Arlatone 2121. Chauffer les phases A et B séparemment à 75°C. Ajouter la phase A à la phase B sous 10

forte agitation et homogénéiser pendant une minute. Refroidir à température ambiante sous faible cisaillement et ajouter le conservateur et le parfum.

CARACTERISTIQUES

pH : 6

Viscosité à 25°C : 78000 mPa.s (Brookfield LVT, sp E , 1,5 rpm)

5

Exemple 22 : Déodorant - gel transparent

INGREDIENTS	nom INCI	% en poids
Mirasil PTM	Phenyl trimethicone	5,3
Produit de l'exemple 1		4,0
Triclosan	Triclosan	0,3
PPG-3 Myristyl ether	PPG-3 Myristyl ether	67,6
Propanediol-1,2	Propanediol-1,2	15,7
Na stearate C7L	Sodium stearate	6,0
Parfum	Parfum	q.s.
Colorant VERT 7000	Colorant	0,1

PROCEDURE

Dissoudre le Triclosan dans le propanediol-1,2, ajouter le PPG-3 myristyl ether, et les silicones à 30°C, sous agitation. Ajouter le stéarate de sodium et agiter jusqu'à dissolution. Chauffer à 60°C, ajouter le parfum et le colorant. Après refroidissement, on obtient un gel translucide.

Exemple 23: Lotion pour le corps

15

INGREDIENTS	nom INCI	% en poids
PHASE A		
Produit de l'exemple 1		2,0
MIRASIL DM 100	Dimethicone	3,0
Isopropyl Palmitate	Isopropyl Palmitate	3,0
Tefose 2561	PEG-6 Stearate (and) Ceteth-20 (and)	7,0
	Glyceryl Stearate (and) Steareth-20	

PHASE B

Rhodicare S Xanthan Gum 0,3

Conservateur Preservative q.s

Eau Aqua qsp 100

PROCEDURE

Préparer la solution de gomme xanthane et chauffer à 75°C. Chauffer la phase grasse à 75°C. Ajouter la phase B à la phase A sous agitation.

CARACTERISTIQUES

Apparence Lotion fluide blanche

pH : 6,5-7,0

REVENDICATIONS

1) Utilisation comme agents anti-transfert, dans des compositions cosmétiques, de polyorganosiloxanes à fonctions esters de formule (I) suivante :

5

15

 $R^{1} R^{2} R^{3} Si O (R^{4} R^{5} Si O)_{0} (R^{6} Q Si O)_{0} Si R^{3} R^{2} R^{1}$ (I) où

- les symboles R¹ , R² sont identiques ou différents et représentent
 - . un radical alkyle en C₁ à C₆ ou phényle, de préférence méthyle
- 10 . ou un groupe -OR 7 , où R 7 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C $_1$ à C $_6$, de préférence méthyle
 - les symboles R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent un radical alkyle en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle,
 - les symboles R3 identiques ou différents représentent
 - . un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_6 ou phényle, de préférence méthyle
 - . le symbole Q
 - , ou un groupe -OR 7 , où R 7 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C $_1$ à C $_4$, de préférence méthyle
- les symboles Q identiques ou différents, représentent une fonction ester ou une fonction alcool, respectivement de formules (1) et (2) suivantes
 - R'OCOR" (1) -R'OH (2) où
 - . R' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C_3 C_{20} , de préférence en C_3 C_{12} , tout particulièrement triméthylène ou méthyl-2 triméthylène,
- 25 . R* représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁ C₁₂, de préférence méthyle, au moins un des symboles Q représentant une fonction ester de formule (1)
 - p représente un nombre moyen supérieur ou égal à 0, de préférence allant de 5 à 100,
 - q représente un nombre moyen supérieur ou égal à 0, de préférence allant de 1 à 50, tout particulièrement allant de 1 à 30,
- au moins un des symboles R³ représentant le symbole Q ester de formule (1) lorsque <u>q</u> est égal à 0,
 - lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters se présentant sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression.
- 2) Utilisation selon la revendication 1), caractérisée en ce que lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters sont choisis parmi ceux à fonctions acétoxyalkyles de formules (II), (III) et (IV) suivants, (II) tout particulièrement

Me₃ Si O (SiMe₂O)_{p'} (SiMe_QO)_{q'} SiMe₃

(II)

 $Me_2 Q Si O (SiMe_2O)_{p'} (SiMeQO)_{q'} Si Q Me_2$ (III) $Me_2 Q Si O (SiMe_2O)_{p''} Si Q Me_2$ (IV)

formules dans lesquelles

- . Me représente le radical méthyle
- 5 . <u>p'</u> représente un nombre moyen de l'ordre de 0 à 500, de préférence de l'ordre de 5 à 100
 - . <u>p"</u> représente un nombre moyen de l'ordre de 0 à 100, de préférence de l'ordre de 0 à 20
- . <u>q'</u> représente un nombre moyen de l'ordre de 1 à 50, de préférence de l'ordre de 1 à 10 30
 - . Q représente une fonction acétoxyalkyle de formule R'OCOCH3 ou une fonction alcool -R'OH, où R' représente un groupe triméthylène ou méthyl-2 triméthylène, tout particulièrement triméthylène,

au moins un des symboles Q représentant une fonction acétoxyalkyle - R'OCOCH3.

15

- 3) Utilisation selon la revendication 1) ou la revendication 2), caractérisée en ce que tous les symboles Q représentent une fonction ester ou acétoxyalkyle.
- 4) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters présentent des teneurs globales en motifs siloxanes α oléfiniques et/ou en impuretés α oléfiniques correspondant à un nombre de groupements α oléfiniques pour 100g de polyorganosiloxane à fonction ester inférieur à 10^{-3} , de préférence inférieur à $5x10^{-4}$.
- 5) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters sont à l'état liquide à une température de l'ordre de 10 à 30°C sous pression atmosphérique et présentent des viscosités inférieures à 5000 mPa.s.
 - 6) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que lesdits polyorganosiloxanes à fonctions esters sont mis en oeuvre à raison de 0,1% à 30%, de préférence de 3% à 10% du poids desdites compositions cosmétiques.
- 7) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisée en ce que lesdites compositions comprennent en outre au moins un véhicule compatible avec le cheveu et/ou la peau.

- 8) Utilisation selon la revendication 7), caractérisée en ce que ledit véhicule est de l'eau, un solvant alcoolique, un silicone volatil ou leurs mélanges.
- 9) Utilisation selon la revendication 8), caractérisée en ce que ledit véhicule est un solvant alcoolique représentant au moins 3%, de préférence de 5 à 90% du poids desdites compositions.
 - 10) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisée en ce que lesdites compositions cosmétiques comprennent en outre au moins 0,5% en poids d'au moins un ingrédient cosmétiquement acceptable.
 - 11) Utilisation selon la revendication 10), caractérisée en ce que ledit agent cosmétiquement acceptable est un agent tensioactif, un silicone non volatil, un agent conditionneur, une résine fixative, un polymère à fonction protectrice, un agent plastifiant, un agent séquestrant des métaux, un agent humectant, un polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, une cire silicone, un milieu huileux, un agent épaississant, gélifiant ou solidifiant, un agent de texture, un agent astringent, un agent bactéricide ou bactériostatique, un agent émollient, un agent anti UV minéral ou organique, un pigment, un antioxydant.

20

25

30

35

15

5

- 12) Utilisation selon la revendication 10) ou 11), caractérisée en ce que lesdites compositions comprennent
- de 1 à 60% en poids, de préférence de 5 à 25 % en poids, d'au moins un agent tensioactif
- de 0.5 à 50% en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids, d'au moins un polyorganosiloxane à fonctions esters de formule (I), (II), (III) ou (IV).
- 13) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisée en ce que lesdites compositions comprennent principalement un milieu huileux éventuellement épaissi.
 - 14) Utilisation selon la revendication 13), caractérisée en ce que la quantité de polyorganosiloxane à fonctions esters de formule (I), (II), (III) ou (IV) mise en oeuvre est de 0,2 à 50, de préférence de 2 à 10 parties en poids pour 100 partie en poids dudit milieu huileux.

15) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 14), dans des compositions cosmétiques sous forme de gels solaires, de déodorants, d'antiperspirants, de produits de maquillage ou de soin.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

1

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche N° d'enregistrement national

FA 551666 FR 9716676

DOCL	MENTS CONSIDERES COMM	E PERTINENTS	Revendications concernées	
atégorie	Citation du document avec indication, en ca des parties pertinentes	s de besoin,	de la demande examinée	
(EP 0 376 820 A (OREAL) 4 ; * revendications 1-14 *	uillet 1990	1,4-15	
{	EP 0 424 260 A (OREAL) 24 * page 20 - page 23; rever		1,4-15	
1	EP 0 738 511 A (RHONE POUL 23 octobre 1996	LENC CHIMIE)		
A	GB 2 299 024 A (UNILEVER 6 25 septembre 1996 	PLC)		
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) A61K C08G
·	l Date	d'achèvement de la recherche		Examinateur
		6 octobre 1998	Sti	enon, P
X : par Y : par autr A : per	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITES ticulièrement pertinent à lui seul ticulièrement pertinent en combinaison avec un e document de la même catégorie tinent à l'encontre d'au moins une revendication arrière-plan technologique genéral	à la date de dépô de dépôt ou qu'à D : cité dans la dem L : cité pour d'autres	vet bénéficiant d et et qui n'a été p une date postéri ande a raisons	l'une date antérieure ubliéqu'à cette date leure.
	ulgation non-écrite sument intercalaire			ument correspondant